



(C) 特許庁  
昭和50年3月20日

① 日本国特許庁  
公開特許公報

昭和50年3月20日  
特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称  
ヘキサゴン・ブレイク・レザイザ  
発泡可能な合成樹脂材料
2. 発明者  
住所 ドイツ連邦共和国6711ヘスハイム・レツシ  
ンゲンシュートラーセ11  
氏名 ゲルハルト・ツァイトラー (外2名)
3. 特許出願人  
住所 ドイツ連邦共和国6700ルーデウィツヒスヘー  
フェン・カール・ボツシヌーシュラーセ38  
氏名 (908) パスフ・アクチエンゲゼルシャフト  
(名称) 代表者 デイトマー・ウインテンベルク  
同 ヨアヒム・ヘーゼ  
国籍 ドイツ連邦共和国
4. 代理人  
住所 東京都港区芝西久保根川町24番地 双葉ビル  
氏名 弁護士 (5404) 小 林 正 雄  
〒105 電話 (591) 0 9 1 4 番

5. 添付書類の目録

(1) 明 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 願 書 本	1 通
(4) 特 許 状 及 び 訳 文	各 1 通
(5) 優先権証明書及び訳文	各 1 通

①特開昭 50-127965

④公開日 昭50.(1975) 10. 8

②特願昭 50-33081

②出願日 昭50.(1975) 3. 20

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6681 37  
6681 37

⑤日本分類

74(H) 01. 2  
74(H) 01. 22

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C08B 9/16

明 細 書

発明の名称

発泡可能な合成樹脂材料

特許請求の範囲

後記の材料が、オレフィン重合体へのステロールのグラフト重合物を含有することを特徴とする、熱可塑性合成樹脂及び低分子有機物質の発泡剤から成る発泡可能な合成樹脂材料。

発明の詳細な説明

本発明は、オレフィン重合体物へのステロールのグラフト重合物及び発泡剤を含有する発泡可能な合成樹脂材料に関する。

熱可塑性合成樹脂中に発泡剤を均質に分布させることにより発泡可能な熱可塑性合成樹脂が得られることは公知である。たとえば微粒状のステロール重合物をガス状もしくは液状の有機発泡剤と接触させることによる発泡可能なステロール重合物の製法が知られている。これはたとえば水性懸濁液中で行なうことができ、発泡剤として脂肪族炭化水素たとえばブタン、ペン

タン、ヘキサン、又はハロゲン化炭化水素を用いることができる。このような発泡剤含有のステロール重合物は十分に貯蔵可能であり、したがって費用のかかる技術的手段を要しないで、それを加工の場所に運搬し、そこで発泡させて泡状物質にすることができる。

このような操作法は今までオレフィン重合物を基質とする発泡可能な材料を製造するためには成功しなかつた。したがって多くの場合にオレフィン重合体からの発泡可能な材料は、加熱に際しガス状物質を生成しながら分解して材料を膨張させる固体物質を発泡剤として含有している。しかしこの種の材料は型内で発泡させて融着させて成形体とすることができない。なぜならば膨張可能な粒子は、発泡の直後に容積が減少するからである。オレフィン重合物は、炭化水素又は塩素化炭化水素を用いて最終的に、該重合物の軟化点以上の温度において押出機内で混合し、そして押出機から排出して発泡させることができる。この手段により製造された泡状物質粒子も型内で融着させることができない。

特開 昭50-127965(2)

なぜならば新たな加熱に際して粒子が収縮して型を充填しないからである。

ステロール重合体とオレフィン重合体を混合してこの混合物に発泡剤を混合すると、混合物は発泡可能であるが、得られる泡状物質はわずかな機械的強度しか有せず、冷後に細片になる。

したがって本発明の課題は、熱可塑性合成樹脂及び発泡剤から、この欠点を有しない発泡可能な合成樹脂材料を提供することであつた。

この課題は本発明によつて、オレフィン重合体のステロールのグラフト重合物を発泡剤と接触させることにより解決される。

本発明による合成樹脂材料は、それが特に未発泡のステロールグラフト重合体及びオレフィン重合物が少ないオレフィン重合体において有しない性質を有する泡状物質に発泡し得るという利点を有する。たとえば本発明による発泡可能な材料から製造された泡状物質は、特定の溶剤に対し敏感でなく、すなわちこれに溶解されない。したがって本発明による合成樹脂材料を加工して有利な性質を有する泡状物質になし

うことは予測不可能であつた。

本発明においてグラフト重合体とは、オレフィン重合体の存在下にステロールを重合させることにより得られるオレフィン重合体物へのステロールのグラフト重合物を意味する。グラフト重合体のステロール含量は、好ましくは10～95重量%特に30～90重量%である。グラフト重合体を製造するためには、ステロールのほかステロールと共重合可能な他のモノマーを、モノマーに対し50重量%以下の量で使用することができる。このような共重合成分としてはたとえば下記のものを用いられる。ローメチルステロール、α-ハロゲン化ステロール、アクリルニトリル、1～8個の炭素原子を有するアルコールのアクリル酸又はメタクリル酸エステル、ビニルカルバゾール、あるいは重合可能な二重結合2個を含有する化合物たとえばブタジエン、ジビニルベンゼン又はブタンジオールジアクリレート少量。

グラフト重合は目下公知の手段により行なわれる。たとえばオレフィン重合体粒子をステロ

ール及び重合開始剤と一緒に、空気を遮断して、真空下に高温で押出機の混合室内で溶解することができ、その際ステロールがオレフィン重合体上にグラフト重合する。

オレフィン重合体のうちでは特にエチレン、プロピレン、ブテン-1又はイソブチレンの重合体が適している。その中でもエチレンの単重合体及び共重合体が特に優れている。たとえば高圧重合法又は低圧重合法により得られ、0.85～0.965 g/cm<sup>3</sup>の密度を有するエチレン単重合体を使用することができる。好ましいエチレン共重合体はコモノマーとして、他のオレフィンあるいはたとえば2～4個の炭素原子を有する酸のビニルエステルたとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル又は1～10個の炭素原子を有するアルコールのアクリル酸又はメタクリル酸エステルを含有する。さらに一酸化炭素、ステロール、塩化ビニル、二酸化炭素、フマル酸エステル及びマレイン酸エステルも用いられる。オレフィン重合体の混合物、たとえばエチレン共重合体たとえばエチレン及び酢

酸ビニルからの共重合体と高圧法ポリエチレンもしくは低圧法ポリエチレンとの混合物を使用することもできる。

エチレン共重合体中におけるコモノマー含量は、好ましくは1～49重量%特に3～55重量%である。共重合体の溶解指数は広範囲に変動が可能であつて、特に0.1～1000 g/10分(190°C×2.16 kg)である。グラフト重合体粒子としては、0.1～5 mm特に0.5～2.5 mmの粒径を有するものが用いられる。

発泡剤としては好ましくは-50～+100°Cの沸点を有する低分子有機物質が用いられる。標準状態でガス状又は液状の脂肪族又は脂環族の炭化水素、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、イソブタン、イソペンタン又はイソヘキサンを使用することが好ましい。またハロゲン化炭化水素たとえば塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、ジクロロジフルオルメタン、トリフルオルクロロメタンも適する。さらにエーテルたとえばジメチルエーテルもしくはジエチルエーテル又はケト

特開 昭50-127965 (3)

ンタとえばアセトンも用いられる。これらの発泡剤は単独で又は混合物として使用することができる。これらは微細なグラフト重合体中に2~15重量%好ましくは4~10重量%の量で含有される。場合により発泡剤含有グラフト重合体に、アルコールとえばエタノールを1~10重量%の量で発泡剤に追加して混合することも有利である。

発泡剤を含有するグラフト重合体粒子は、微細なグラフト重合体を発泡剤と接触させることにより得られ、接触は常圧又は加圧下に行なわれる。発泡剤は重合体を膨張させて均一に粒子内に分布する。発泡剤を粒子内に均一に分布させるためには、発泡剤含有雰囲気中における約0.5~50時間好ましくは1~30時間の滞留時間が必要である。この粒子は、グラフト重合体を発泡剤の水性懸濁液で処理することによつても得られる。特に好ましくは-10~+100°Cの温度で、0.1気圧<sup>以上</sup>50気圧以下の圧力で操作する。発泡剤を過剰に用い、そして重合物が発泡剤の必要量を含有したときに、発

泡剤含有グラフト重合物を発泡剤から分離してもよい。

グラフト重合体は他の物質との混合物に加工することができ、防炎剤、染料、充填剤、離型剤又は他の重合物質ととえばゴム媒物質ととえばポリイソブチレンを含有することができる。

本発明の成形材料を発泡させ、そして発泡した粒子をそのまま使用することが可能である。すなわちとえば軽量コンクリート用充填材として、土粒凝集剤としてあるいは構築物ととえば~~ターナルビント~~に使用することができる。またこの泡状粒子を、同様に泡状であつてよい結合剤と結合させることもできる。泡状粒子はさらに粉砕することが可能で、分散色料の展延剤として用いられる。

下記実施例の部及び%は重量に関する。

#### 実施例1

0.918g/cm<sup>3</sup>の密度及び4g/10分(190°C/216kg)の溶解指数を有する高圧<sup>注</sup>ポリエチレンに、過酸化ジベンゾイルを用いてステロールをグラフト重合させることにより製造

され、50%のステロール含量を有するステロールグラフト重合体100部を、1mmの粒径及び1~1.5mmの粒子長さを有する微粒子の形で気密に閉鎖された混合機内においてペンタン2部及び塩化メチレン5部と15分間混合する。次いでこの混合物を混合機内に24時間放置すると、発泡剤混合物を均質な分布で含有~~する~~発泡可能な粒子が得られる。

発泡剤含有粒子を、ステロール重合体の予備発泡のため普通の予備発泡装置を用いて、1.5ゲージ気圧の予備圧力下に水蒸気で10秒間処理する。粒子は発泡して約30g/4<sup>の</sup>嵩密度を示し、これはトルオールに不溶である。

#### 実施例2

1.2%の酢酸ビニル含量、0.935の密度及び4g/10分(190°C/216kg)の溶解指数を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体100部に、ステロール186部を重合開始剤としての過酸化ジベンゾイル1.2部を用いてグラフト重合させる。ステロール65%を含有するグラフト重合体を得られる。この重合体を1~

1.5mmの粒径に粒状化する。

この粒子を実施例1と同様にして、ただしペンタン3部及び炭酸メチル6部からの混合物と混合機内で処理すると、発泡剤を均質な分布で含有する発泡可能な粒子が得られる。

この粒子をまず、2.5g/gの高密度を示す予備発泡粒子が得られるように、1.5ゲージ気圧の水蒸気により予備発泡させると、得られる粒子は酢酸-ロブチルに不溶である。

#### 実施例3

高圧法ポリエチレン20部をステロール80部及び過酸化ジクミル0.5部と共に水性懸濁液中で重合させると、ステロール80%を<sup>含</sup>有するグラフト重合体を得られる。1.0~2.5mmの粒径を有する球状粒子を混合機内でペンタン8部を用いて処理する。12時間の滞留時間後に粒子を水蒸気で発泡させることができる。得られる発泡粒子は18g/gの高密度を有し、発泡させない粒子と異なりトルオールに不溶である。

#### 実施例4

実施例3からのグラフト重合体に、水性懸濁

# BEST AVAILABLE COPY

特開 昭50-127955(4)

液中での重合を終えたのち高められた温度又は  
常温でペンタン6.8部を添加する。常温では発  
泡剤の添加を常圧で行ない90℃では5気圧で  
行なり。12時間後に圧力が1.2気圧に低下し  
て添加が完了する。常圧では吸収に20時間を  
必要とする。水蒸気を用いる発泡により、1.8  
~2.0g/gの嵩密度を有する粒子が得られる。

## 6.前記以外の発明者

住所 ドイツ連邦共和国6520グオルムス・メリー  
ケシユトラーセ44

氏名 ローター・ヘル

住所 ドイツ連邦共和国6700ルードウィツヒスハー  
フェン・オットワイラー・シユトラーセ9

氏名 ハイッツ・ミユラー・タム

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出 願 国 ドイツ連邦共和国

出 願 日 西暦 1974 年 3 月 20 日

出 願 番 号 P 24 13 3219

出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト

代 理 人 弁 理 士 小 林 正 雄